

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60484

(P2002-60484A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	マークシート(参考)
C08G 65/18		C08G 65/18	4F071
59/68		59/68	4J002
C08J 5/12	CES	C08J 5/12	CES 4J005
C08K 3/00		C08K 3/00	4J036
5/00		5/00	4J040
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全8頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-251779(P2000-251779)

(22)出願日 平成12年8月23日(2000.8.23)

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 神村 浩之

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性組成物、該組成物を用いた接着方法および接着物

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、オレフィン系樹脂成形品と被着体との接着において、接着強度に優れ、かつ高温高湿の環境下においても接着強度の低下が少ない接着剤層を形成する光硬化性組成物を提供することである。

【解決手段】長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物(A)、多官能オキセタン化合物および/または多官能エポキシ化合物(B)、ならびにカチオン重合開始剤(C)からなる光硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物(A)、多官能オキセタン化合物および/または多官能エポキシ化合物(B)、ならびにカチオン重合開始剤(C)からなる光硬化性組成物。

【請求項2】さらに光ラジカル重合開始剤を含有する請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項3】さらにオレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物を含有する請求項1または請求項2記載の光硬化性組成物。

【請求項4】さらにシランカップリング剤を含有する請求項1～請求項3のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項5】さらに充填剤を含有する請求項1～請求項4のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項6】長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物(A)が、長鎖アルキル基を有するオキセタン化合物である請求項1～請求項5のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項7】請求項1～請求項6のいずれかに記載の光硬化性組成物を、オレフィン系樹脂成形品の接着面またはオレフィン系樹脂成形品との被着体の接着面に塗布し、オレフィン系樹脂成形品の接着面と被着体の接着面を密着させ、次いで、接着面に光を照射して光硬化性組成物を硬化させることを特徴とするオレフィン系樹脂成形品と被着体の接着方法。

【請求項8】オレフィン系樹脂成形品が熱可塑性ノルボルネン系樹脂である請求項7記載の接着方法。

【請求項9】請求項8または請求項9記載の接着方法で接着させたオレフィン系樹脂成形品と被着体の接着物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、密着性に優れ、高温高湿下の環境における接着信頼性が付与された光硬化性組成物、該組成物を用いた接着方法および該接着方法により得られる接着物に関する。

【0002】

【従来の技術】様々な分野において、成形材料として熱可塑性オレフィン系樹脂成形品の技術が進展し、耐熱、耐湿性に優れた熱可塑性成形品が開発され、他の材料から熱可塑性樹脂への置き換えが進行している。しかし、極性基を有しない熱可塑性オレフィン系樹脂成形品と他の被着体の接着において、短時間で硬化し、両者と高い親和性を有し高温高湿下での接着信頼性が高い接着剤は知られていない。その為、従来の接着剤を用いた場合、高温高湿下では温度変化による線膨張係数のわずかな差、あるいは接着性組成物の吸湿により、接着面が剥離するという問題があった。例えば、特開平7-138332号公報および特開平7-90228号公報にアクリ

ル系の熱可塑性オレフィン系樹脂用接着剤が記載されているが、本発明者らが検討した結果、これらの接着剤では十分な耐水性が得られないことがわかった。一方、エポキシ系の光硬化型接着剤組成物は一般的に耐熱性に富み、凝集力が高く、接着強度が大きいことが知られているが、反応性が低いため、充分な接着強度を出すために光照射後に熱処理が必要であるという問題があり、例えば、特開平6-264043号公報に記載されるエポキシ系接着剤についても、光硬化だけでは完全硬化せず、後処理として熱硬化させる必要がある。さらに、低分子量のエポキシ化合物の大半は変異原生試験で陽性であるため、人体に有害の恐れがあり、安全性の面からも配合組成が制限されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、オレフィン系樹脂成形品と被着体との接着において、接着強度に優れ、かつ高温高湿の環境下においても接着強度の低下が少ない接着剤層を形成する光硬化性組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成を有する光硬化性組成物を接着剤として用いることにより、極性基を有しないオレフィン系樹脂成形品同士あるいは他の被着体との接着において、接着強度に優れ、かつ高温高湿条件下における信頼性試験後にも強固に接着することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物

(A)、多官能オキセタン化合物および/または多官能エポキシ化合物(B)、ならびにカチオン重合開始剤(C)からなる光硬化性組成物である。

【0005】

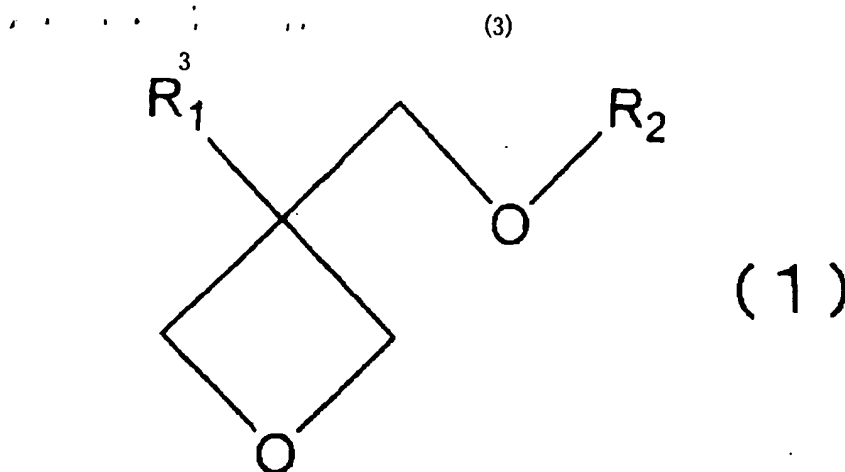
【発明の実施の形態】(A)長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物

本発明における長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物とは、炭素数が6以上のアルキル基を有し、かつ少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物であり、長鎖のアルキル基としては、炭素数が6～30のアルキル基が好ましい。また、カチオン重合性基としては、ビニルエーテル基、エポキシ基およびオキセタン基などが挙げられ、これらの中でも、オキセタン基を有する化合物は(以下、「オキセタン化合物」ともいう)、反応性が良好であり、短時間での光硬化が達成されるため好ましく使用される。

【0006】長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物として、下記式(1)で表される化合物が好ましい。

【0007】

【化1】



【0008】式中、 R_1 はメチル基またはエチル基を示し、 R_2 は炭素数6～30の炭化水素、フェニル基またはベンジル基を示す。前記式(1)において、 R_2 としては炭素数6～18のアルキル基が好ましく、2-エチルヘキシル基等の分岐アルキル基が他成分との相溶性の面で特に好ましい。なお、 R_2 がフェニル基であるオキセタン化合物の例は、特開平11-140279号公報に記載され、 R_2 が置換されていても良いベンジル基であるオキセタン化合物は特開平11-16804号公報に記載されている。 R_1 がエチル基であり、 R_2 が2-エチルヘキシル基であるオキセタン化合物は、優れた希釈剤、硬化促進剤、柔軟性付与剤および表面張力低下剤として、特に好ましく使用される。

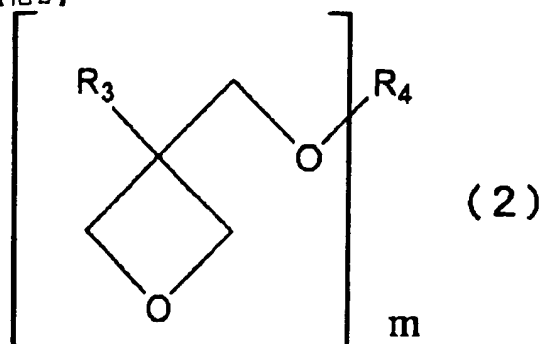
【0009】本発明における光硬化性組成物において、多官能オキセタン化合物および多官能エポキシ化合物は、組成物の硬化速度を向上させ、さらに硬化後の強度を制御する目的で使用される。

(B)-1 多官能オキセタン化合物

多官能オキセタン化合物としては、下記式(2)で表される化合物が例示される。

【0010】

【化2】



【0011】式中、 m は2以上の自然数を示し、 R_3 はメチル基またはエチル基を示し、 R_4 は m 価の連結基を示す。

【0012】(B)-2 多官能エポキシ化合物

多官能エポキシ化合物は、化合物(A)および後記オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物との相溶性があれば特に限定されない。例えば、ジシクロペンタジ

エンオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアルコール、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン1,2-ジ(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸)エステル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等が例示される。

【0013】(C) カチオン重合開始剤

カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、セレンニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩、フォスフォニウム塩、チラピリニウム塩が挙げられるが、熱的に比較的安定である芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩等のオニウム塩光開始剤が好ましく使用される。なお、オニウム塩光開始剤を活性化させるためには、紫外線・可視光の照射が好ましい。

【0014】芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルフォニウム塩等のオニウム塩光開始剤を使用する場合、アニオンとしては BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ などが挙げられ、これらの中でも、 $B(C_6F_5)_4^-$ をアニオンとしたヨードニウム塩はオキセタン化合物との相溶性も良く好適である。

【0015】前記光硬化性組成物において、各成分の質量部は、光硬化性組成物の全体量を100質量部に対して、長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物

(A)が5～90質量部、多官能オキセタン化合物および/またはエポキシ化合物(B)が10～90質量部、ならびにカチオン重合開始剤(C)が0.1～20質量部である。(A)が5質量部より少ないと接着性組成物の相溶化が困難であり、90質量部を超えると硬化物の

硬度が低下し、接着強度等が低下する。また、(B)が10質量部より少ないと硬化速度および硬化物の硬度が低下し、90質量部を超えると硬化物の硬度が高すぎるため、基材への密着性が低下する。

【0016】光硬化性組成物には、さらにカチオン重合開始剤の活性を高めるため、光ラジカル重合開始剤を併用することが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンジルジメチルケタール類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ヒドロキシアシルフェノン類、カンファークイノン等の α -ジカルボニル化合物等が挙げられ、中でもチオキサントン類が最もオニウム塩の活性を高め好適である。光ラジカル重合開始剤は、光硬化性組成物100質量部に対して、0.1~20質量部使用することが好ましい。

【0017】さらに光硬化性組成物にオレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物を添加することにより、オレフィン系熱可塑性樹脂成形品に対する接着強度は増大する。オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物は、分子中にエチレンユニット、ブチレンユニット、エチレン-ブチレンユニット等のポリオレフィンユニットの連鎖を少なくとも10以上有する高分子化合物であり、溶解性に優れるという理由から、数平均分子量が1,000~10,000の化合物を用いるのが好ましい。また、オキセタン基およびエポキシ基と反応し得る構造たとえばエポキシ基などのカチオン反応性部位を有する高分子化合物を用いると更に好ましい。

【0018】オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物としては、ポリオレフィン系オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物が好ましく、エチレン・ブチレン、エチレン・ブチレン・スチレン、エチレン・ブチレン・イソプレン、エチレン・ブチレン・ブタジエン等のユニットが例示させる。また、これらのブロックコポリマーを水素添加あるいは酸化等で変性させエポキシ基、水酸基などの官能基を導入した高分子化合物は相溶性が良くなるため、さらに好ましい。オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物の添加量は本発明の光硬化性組成物に相溶する限り添加でき、光硬化性組成物100質量部に対し、1~200質量部であることが好ましい。

【0019】さらに、光硬化性組成物にシランカップリング剤を添加することが好ましい。シランカップリ

ング剤とは無機材料や金属材料を樹脂組成物とを化学的に結合する性質を有するものである。このシランカップリング剤の併用により、無機材料や金属材料への密着性を改良することができる。シランカップリング剤としては、1分子中にエポキシ基及びトリメトキシシリル基あるいはトリエトキシシリル基を有するエポキシシラン類が好ましく用いられる。シランカップリング剤の好ましい使用範囲は、特に限定されないが、光硬化性組成物100質量部に対して0.5~10質量部であることが好ましく、1~5質量部が特に好ましい。

【0020】さらに、光硬化性組成物に充填剤を添加することで組成物の粘度または硬化時の体積収縮率を低減、さらに硬化した組成物の熱耐久性を改良することができる。充填剤としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等を挙げることができる。

【0021】前記光硬化性組成物は、オレフィン系樹脂成形品とレンズ・ミラー等の無機透明材料、成形性に優れたポリフェニレンスルフィド・エポキシ樹脂等の成形樹脂と透明なオレフィン系樹脂成形品との接着性に優れ、特にオレフィン系樹脂成形品と無機透明部材との接着において好ましく使用される。

【0022】本発明における光硬化性組成物を接着剤層に用いる場合、光硬化性組成物を被着体の両方または片方に塗布し、直ちに塗布面を貼り合せ、動かない様に固定した後、高圧水銀、ハロゲンランプ、メタルハロゲンランプおよび太陽光等の光源による可視光または紫外光を照射することにより、硬化が1分未満の短時間で起こり、強い接着力が得られる。例えば、照度が100mW/cm²で1~60秒程度の短時間で硬化させることができる。

【0023】前記光硬化性組成物の成分である長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物はオレフィン系樹脂成形品の表面に対する密着性を向上させ、多官能オキセタン化合物および多官能エポキシ化合物は硬度の向上と共に硬化速度を向上させる。また、光ラジカル重合開始剤をカチオン重合開始剤に共存させることで低照射エネルギー照射且つ速硬化を達成できる。さらに、オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物を添加することで、オレフィン表面に対する密着性がさらに向上し、光硬化性組成物の粘度調整も可能となる。

【0024】オレフィン系樹脂成形品同士またはガラスなどの無機材料との接着に、本発明における光硬化性組成物を使用すると、常態でも引張り剪断接着強度が1メガパスカル(MPa)を超え、さらには接着後、高温高湿下での劣化試験を実施しても0.1MPa以下に接着強度が低下せず、高い接着強度を保持する。

【0025】また、透明な光学材料であるノルボルネン樹脂との強い密着性を示すことから、本発明における光硬化性組成物は光ピックアップ部品のノルボルネン樹脂性レンズと基材との接着、ノルボルネン樹脂シートの貼

り合せ、およびノルボルネン樹脂とプリズムとの接着等に好適である。

【0026】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に具体的に説明する。以下、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものとする。実施例において、長鎖アルキル基を有するカチオン重合性化合物として2-エチルヘキシルオキセタン(東亜合成(株)製:商品名EHOX)、多官能オキセタン化合物としてビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル(東亜合成(株)製:商品名DOX)、多官能エポキシ化合物として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカーボネート(ユニオンカーバイド社製:商品名UVR-6110)、カチオン重合開始剤としてトリルクミルアイオドニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(ローヌ・ブーラン社製:商品名ロドシルフォトイニシエーター2074)、光ラジカル重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバスペシャリティーケイミカルズ株式会社製:商品名ダロキュア1173)、オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物として油化シェル社製EKP-207(商品名)、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製:商品名A-187)、充填剤として日本アエロジル社のアエロジルR974(商品名)を使用した。

【0027】実施例1~6

下記表1に示す割合で上記各成分を混合調整し、下記の条件で接着を行ない、接着強度を測定した。

1. 試験に用いた被着体

(2) ノルボルネン樹脂: 25mm×50mm×2mmの日本ゼオン(株)製のゼオネックス480R(商品名)を使用した。

(3) ガラス板: MATSUNAMI GLASS IND., LTD製 MICRO SLIDE GLASS (76mm×26mm×1.5mm)を使用した。

2. 接着条件

接着面積: 12.5mm×25mm、照射光源: メタルハロゲンランプ、硬化時の積算光量: 1,000~4,000mJ/cm²(365nm)の条件で接着させた。

3. 接着強度の測定

(1) 光照射後、23℃×50%RH環境下で1時間以上静置後、初期の接着強度を測定した。

(2) 光照射後、高温高湿下の劣化試験として50℃×95%RH環境下に168時間静置し、その後、23℃×50%RH環境下で1時間~24時間静置させた後、50℃×95%RH×168H後の接着強度を測定した。

なお、引張り剪断試験による接着力の測定は、引張り速度20mm/minで測定した。測定結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
EHOX ¹⁾	10.0	60.0	60.0	29.4	28.0	39.2
DOX ²⁾	30.0	20.0	20.0	29.4	28.0	19.6
UVR-6110 ³⁾	60.0	20.0	20.0	9.8	9.3	19.6
2074 ⁴⁾	1.0	1.0	1.0	2.0	1.9	1.0
ダロキュア1173 ⁵⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
EKP-207 ⁶⁾	0	0	0	29.4	28.0	19.6
A-187 ⁷⁾	0	0	3.0	0	4.7	3.0
アロエジルR974 ⁸⁾	0	0	0	0	0	5.0
ゼオネックス/ゼオネックス 初期接着強度 (kg/cm ²)	0.74	0.88	0.98	2.20 * 1	1.64 * 1	測定 せず
ゼオネックス/ゼオネックス 劣化試験後接着強度 (kg/cm ²)	0.49	0.78	0.88	1.92 * 1	1.61	測定 せず
ゼオネックス/ガラス 初期接着強度 (kg/cm ²)	0.88	2.06	2.06	1.82 * 2	1.77 * 2	4.81 * 2
ゼオネックス/ガラス 劣化試験後接着強度 (kg/cm ²)	0.12	0.39	1.42	0.30	2.49 * 2	2.28

* 1 測定中にゼオネックスが破壊した（接着強度は破壊した時点の値）

* 2 測定中にガラスが破壊した（接着強度は破壊した時点の値）

【0029】表1における略号は、以下の化合物を示す。

1) EHOX：2-エチルヘキシルオキセタン（東亜合成（株）製）

2) DOX：ビス（3-エチルー3-オキセタニルメチル）エーテル（東亜合成（株）製）

3) UVR-6110：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサノール（ユニオンカーバイド社製）

4) 2074：トリルクミルアイオドニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ローヌ・プーラン社製）

5) ダロキュア1173：2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン（チバスペシャリティーケイミカルズ株式会社製）

6) EKP-207：油化シェル社製EKP-207（商品名）

7) A-187：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー株式会社製）

8) アエロジル972：日本アエロジル社製のアエロジルR974（商品名）

【0030】実施例1と実施例2を比較すると、EHOXの添加部数が10部である実施例1において、高温高湿下の劣化試験後のゼオネックス/ゼオネックスの接着強度が0.49MPa、また、高温高湿下の劣化試験後のゼオネックス/ガラスの接着強度が0.12MPaであるの

に対し、EHOXの添加部数が60部である実施例2ではそれぞれ接着強度が0.78MPaおよび0.39MPaと増大した。

【0031】実施例2と実施例3を比較すると、シランカップリング剤であるA-187を添加していない実施例2において、高温高湿下の劣化試験後のゼオネックス/ガラスの接着強度が0.39MPaであるのに対し、A-187を添加した実施例3では1.42MPaと増大した。

【0032】実施例2と実施例4を比較すると、オレフィンユニットの連鎖を有する高分子化合物として油化シェル社製EKP-207を添加した実施例4では、被着体破壊を考慮すると、ゼオネックス/ゼオネックス、ゼオネックス/ガラスの初期および高温高湿下での劣化試験後の接着強度がすべて向上した。

【0033】実施例7～実施例9

（セットタイムの比較）実施例5の組成物から光ラジカル重合開始剤を抜いたものを組成物A（実施例7）、実施例5の組成物を組成物B（実施例8）、組成物Aにダロキュア1173と同部数の2-イソプロピルチオキサントンを添加したものを組成物C（実施例9）として調整した。

【0034】被着体であるノルボルネン樹脂としては、25mm×50mm×2mmの日本ゼオン（株）製のゼオネックス480R（商品名）を使用した。組成物A、組成物Bおよび組成物Cに照度100mW/cm²（36

5 nm) の光を照射した場合の接着するまでの時間(セ
ットタイム)を測定した。組成物Aではセットタイムが
40秒であったのに対して、組成物Bおよび組成物Cは4
秒および2秒と硬化速度が大幅に向上した。結果は下記
表2に示すが、光ラジカル重合開始剤を添加することに*

*より、硬化時間が大幅に短縮されることを明らかになっ
た。

【0035】

【表2】

	組成物	光ラジカル重合開始剤	セットタイム(秒)
実施例7	A	なし	40
実施例8	B	ダロキュア1173	4
実施例9	C	2-イソプロピルチオキサントン	2

【0036】

【発明の効果】本発明の光硬化性組成物は光硬化型接着
剤としてオレフィン系樹脂成形品の接着に用いると接着
強度に優れている。さらに、高温高湿の環境下における※

※信頼性試験後でも接着力の低下が見られない。従って、
本発明の光硬化性組成物は、従来は接着が困難といわれ
ていたオレフィン系樹脂成形品の接着剤として利用価値
が高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 K 5/1525
5/541

C 0 8 K 5/1525

C 0 8 L 23/00
63/00
71/00

C 0 8 L 23/00

63/00

A

71/00

Z

C 0 9 J 163/00
171/02
201/00

C 0 9 J 163/00

171/02

201/00

C 0 8 K 5/54

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA21 AA42A AA42B
AA51A AA62B AB01B CA08
CB01 CC03 CC04 CD03
4J002 BB013 BB033 BB173 CD001
CD002 CD051 CD061 CD181
CH031 DE138 DE148 DE238
DJ018 DJ048 EA046 EQ006
EV296 EW176 EX007 EX037
FD018 FD156 FD207 GJ01
HA05
4J005 AA07 BB02
4J036 AA01 AD08 AF06 AF07 AJ09
AK19 CD12 DB30 FA01 FA10
FA12 FA13 FB02 FB05 FB12
GA20 GA22 GA23 GA24 GA25
GA26 HA02 JA06 KA01
4J040 CA061 CA062 DA031 DA032
DA041 DA042 EC031 EC032
EC051 EC052 EC061 EC062
EC071 EC072 EC151 EC152
EC261 EC262 EE031 EE032
GA08 HA136 HA196 HA306
HA356 HB06 HB13 HB19
HB20 HC14 HC22 HD18 HD19
HD21 HD32 HD41 HD43 JB08
KA12 KA13 KA16 KA17 KA23
KA31 KA42 LA01 LA06 LA08
MA11 PA32